

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-291512

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-103039

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.2000

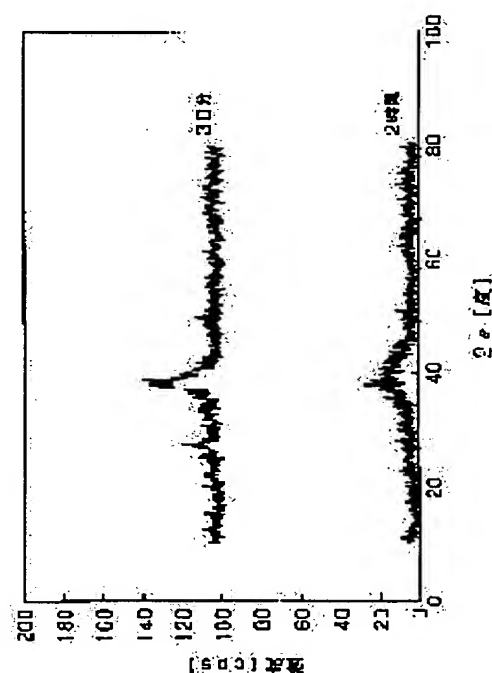
(72)Inventor : NITTA YOSHIKI  
MIFUJI YASUHIKO  
SATO TOSHITADA  
OKAMURA KAZUHIRO  
SHIMAMURA HARUNARI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which has a high capacity with a little irreversible capacity and a small reduction in the discharge capacity by cycles.

**SOLUTION:** This battery has a negative electrode which uses a material wherein composite particle in which whole or a part of the periphery of nuclear particles consisting of a solid phase A is coated with a solid phase B, and the solid phase A contains at least one kind of silicon, tin and zinc as a constituent element, and the solid phase B is a solid solution or an intermetallic compound of either one of silicon, tin or zinc which are the constituent elements of the solid phase A and at least one kind of elements selected from among a group consisting of a group 2 element, a transition element, a group 12 element, a group 13 and a group 14 element except carbon in the periodic table, and at least either of the solid phase A or the solid phase B is amorphous substance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-291512  
(P2001-291512A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z 5 H 0 2 9
	4/02		4/02 D 5 H 0 5 0
	4/62		4/62 Z
	10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-103039 (P2000-103039)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成12年4月5日 (2000. 4. 5)	(72) 発明者	新田 芳明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

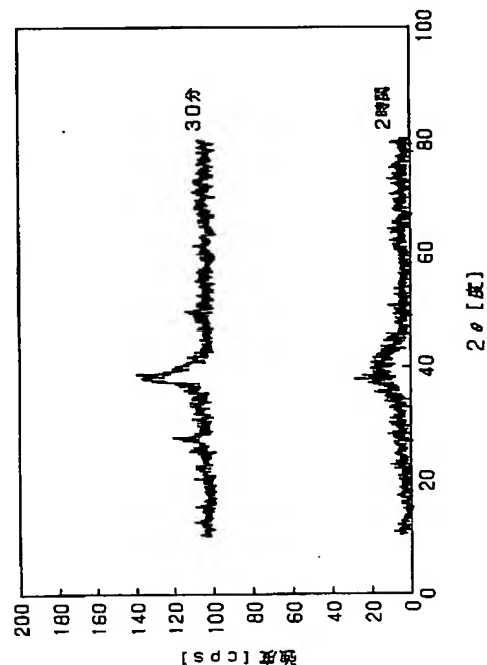
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 不可逆容量の少ない高容量、かつサイクルによる放電容量の低下の少ない非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 負極に、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは前記固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物であり、かつ、少なくとも前記固相Aまたは前記固相Bのいずれかが非晶質である材料を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極に、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは前記固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、および炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で、かつ、少なくとも前記固相Aまたは前記固相Bのいずれかが非晶質である材料を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したデンドライトは比表面積が大きいため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた固体電解質的な溶媒の分解生成物からなる界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、負極表面に電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、低い信頼性、および短いサイクル寿命という問題があった。

【0003】 現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用した電池が実用化に至っている。通常、負極に炭素材料を用いた場合、充電反応は炭素中にリチウムイオンが吸蔵される反応であるため、金属リチウムは析出せず、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は372mAh/gであり、リチウム金属単体の理論容量の10%程度と少ない。

【0004】 そこで、リチウム二次電池の高容量化を図るため、デンドライトによる内部短絡を起こすおそれなく、かつ炭素材料よりも理論容量の高い負極材料の研究がなされている。例えば、鉄珪化物（特開平5-159780号公報）、遷移金属からなる非鉄金属の珪化物

（特開平7-240201号公報）、ニッケル珪化物（特開平8-153517号）、マンガニ珪化物（特開平8-153538号）、4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかからなる材料（特開平9-63651号公報）、Si又はSnとFe又はNiとの合金材料（特開平10-162823号公報）、Si、Sn、Zn等の少なくとも一つを含む金属間化合物（特開平10-223221号公報）、M<sub>(1-x)</sub>Si<sub>x</sub>（M=Ni、Fe、Co、Mn）

（特開平10-294112号公報）、MSi<sub>x</sub>（M=Ni、Fe、Co、Mn）（特開平10-302770号公報）、Si、Sn等の相と、Si、Sn等を構成元素の一つとする金属間化合物からなる相を共に含む粒子からなる材料（特開平11-86853号公報）を負極材料とすることが提案されている。また、EP0883199号公報には固相Aと固相Bとからなり、固相Aはケイ素、スズ等を構成元素として含み、固相Bはケイ素、スズ等と他の金属元素等との固溶体又は金属間化合物である材料を負極材料とすることなどが提案されている。

【0005】 しかしながら、上記のような炭素材料よりも高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

【0006】 特開平7-240201号に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。よって、その明細書には明言されていないが、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料は黒鉛負極材料に比べて大幅な容量増加は実施されていないと思われる。

【0007】 また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例にLi-Pb合金を負極に用いた場合よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われるMg<sub>2</sub>Snにおいても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。SiやSnを含む他の材料についても同様の課題を有しているといえる。

【0008】 また、特開平10-223221号公報では、Si、Sn等を含む金属間化合物を低結晶又は非晶質とすることで、サイクル特性の改善を図っている。しかし、100サイクルまでの容量維持率は70%以上保たれていることが記載されているものの、実際に200サイクルまで充放電サイクルを繰り返すとその容量劣化率は著しかった。

10

20

30

40

50

【0009】これらに対して、特開平11-86853号公報やEP0883199号公報に示された材料は、充放電サイクルに伴う構造変化の大きいSiやSn等からなる相をNiSi<sub>2</sub>やMg<sub>2</sub>Sn等の充放電サイクルに伴う構造変化の小さい相で覆うことにより、充放電サイクル特性を著しく改善するものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記材料は、初期の充放電に伴う不可逆容量が大きいという課題を有する。例えば、特開平11-86853号公報に記載されているように、Mg<sub>2</sub>Si-Si混相粉末は初回充電容量に対する不可逆容量が15%であり、他の材料においても、EP0883199号公報に記載されているように、10~20%程度の不可逆容量を有する。しかも、高率充放電を行ったときはこれ以上に初期の不可逆容量が大きくなる。初回の充電容量に対する不可逆容量が大きい負極材料を用いた場合、充電時に正極から放出されたリチウムの一部が何らかの理由で負極中に保持されたままで放電時においても完全に正極に戻ることができない状態が起こりやすくなる。こうなると電池作動時での可動リチウムイオンが制限されるので結果として電池容量を最大限に活かす設計が行い難くなり本来の素材が持つ高容量特性を十分に引き出すことが難しくなる。

【0011】一方、現在、実用化されている負極材料である黒鉛材料は、初期の不可逆容量は8%以下であり、その材料特性を活かした最大容量を引き出す電池設計が可能である。そこで本発明はこのような問題点を解決するもので、高容量かつサイクル特性が優れ、かつ、初期の初回充電容量に対する不可逆容量の比率の小さい負極活物質を提供し、より高容量な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するために本発明の非水電解質二次電池は、負極に、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは前記固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物であり、かつ、少なくとも前記固相Aまたは前記固相Bのいずれかが非晶質である材料を用いるものである。本発明の構成による課題解決の効果は以下のように考えている。

【0013】課題である初回の不可逆容量の成因は種々考えられるが、その有力な要因は初回充電時のリチウム吸蔵量に応じ、粒子を構成する多結晶体のそれぞれの組織が維持できないほどの体積変化が互いに生じ、粒界を

通しての電子伝導の経路が断たれることにより部分的な活性サイトの不活化を誘発することによってと考えている。このような活性サイトの電氣的孤立化を未然に抑止できれば初回のリチウム吸蔵時での不可逆容量成因となるリチウムのロスを最小限に止めることが可能になる。

【0014】本発明では、予め単一相結晶子サイズを極微細化もしくは他元素との部分的なディスオーダー化を行い、体積変化の影響を極小化させる非晶質化組織を構成要素に取り入れているため、上記課題を抑止し得るものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、固相Aからなる核粒子の全面又は一部を固相Bによって被覆した複合粒子を、リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料として非水電解質二次電池に用いた場合において、その複合粒子の不可逆容量を小さくするために、複合粒子の固相A又は固相Bの少なくとも一方を非晶質とするものである。

【0016】尚、固相Aは、ケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいずれかと、周期表の周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、および炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物からなる。例えば、A相-B相の組み合わせが、Sn-Mg<sub>2</sub>Sn、Sn-FeSn<sub>2</sub>、Sn-MoSn<sub>2</sub>、Sn-(Zn,Sn)固溶体、Sn-(Cd,Sn)固溶体、Sn-(In,Sn)固溶体、Sn-(Pb,Sn)固溶体、Sn-(Ti,Sn)固溶体、Sn-(Fe,Sn)固溶体、Sn-(Cu,Sn)固溶体、Si-Mg<sub>2</sub>Si、Si-CoSi<sub>2</sub>、Si-NiSi<sub>2</sub>、Si-(Zn, Si)固溶体、Si-(Ti, Si)固溶体、Si-(Al, Si)固溶体、Si-(Sn, Si)固溶体、Zn-Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>、Zn-VZn<sub>16</sub>、Zn-(Cu, Zn)固溶体、Zn-(Al, Zn)固溶体、Zn-(Cd, Zn)固溶体、Zn-(Ge, Zn)固溶体、であるものが挙げられる。

【0017】また、本発明における非晶質とはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で2 $\theta$ 値で20°~40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものであり、結晶性の回折線を有してもよい。また、結晶性の回折線を有する場合、2 $\theta$ 値に対して最も強い回折強度が現れたピークの半価幅が0.6°以上であることが望ましい。このような、ブロードな散乱帯又はピークの半価幅を示せば、複合粒子のA相、B相のいずれか一方のみが非晶質であっても、両方の相が非晶質であってもよい。好ましくは複合粒子全体が非晶質であることが望ましい。

【0018】この非晶質組織を持つ構成により、リチウムとの合金化相あるいはリチウム挿入相を極微小化あるいは他元素との一部ディスオーダー化ができること、さらにはそれらの結晶方位をランダムに配向させることが

10

20

30

40

50

できるので初回のリチウム吸蔵時における粒子全体の応力緩和が可能となる。これは、単一相で比較的大きな結晶子サイズと明確な結晶方位を持つ結晶質系が、リチウム挿入時に結晶粒界での応力歪みや微細組織化を誘発し活性サイトの孤立化を促す根元となる体積変化の影響力をより多く潜在しているという点で異なる。結晶質形態の場合、比較的大きな結晶子サイズや明確な結晶方位を有しているが、その結晶性の高さゆえにリチウム挿入時には単一相の結晶子内あるいはそれぞれの結晶子間でのリチウム吸蔵に対する組織変化は大きく、それぞれの結晶子を結ぶ粒界付近を中心に応力歪みを受けやすくなる。初回のリチウム吸蔵の充電深度に応じ、粒子を構成する多結晶体のそれぞれの組織が維持できないほどの体積変化が互いに生じてくると粒界を通して電子伝導の経路が断たれ、部分的な活性サイトの不活化を招く。これが初回の不可逆容量をもたらすと考えられる。

【0019】本発明ではこのような活性サイトの孤立化を未然に抑止できれば初回のリチウム吸蔵時での不可逆容量成因となるリチウムのロスをも最小限に止めることが可能になると考え、予め結晶子サイズを極微細化あるいは他元素による一部ディスオーダー化を加えることで体積変化の影響を小さく見積もる材料設計を鋭意検討する中で非晶質化組織を構成要素として取り入れることにしたものである。

【0020】以下、実施の形態をさらに詳しく述べる。

【0021】本発明に用いられる正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【0022】本発明で用いられる負極材料は、上記のA相又はB相が非晶質である複合粒子である。

【0023】非晶質複合粒子の製造方法の一例を述べる。非晶質化する前段階での複合粒子は固溶体もしくは金属間化合物からなるが、その構成元素を所定の比率で混合したものを高温で熔融させ、その熔融物を乾式噴霧法、ロール急冷法及び回転電極法などで急冷、凝固させて得る。その際、必要に応じて粉碎、分級などにより粒子径を調節する。また、さらに必要に応じて、金属状態図におけるその粒子の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理することにより、好ましい固溶体もしくは金属間化合物の組織を得ることができる。

【0024】上記方法は、熔融物の急冷凝固により、固相Aからなる核の周囲の全面または一部に固相Bを析出させて被覆し、複合粒子を得るものである。その後の熱処理により、固相A、B各々の相の均一性を高めることができるが、熱処理をしない場合でも複合粒子を得ることができる。また、急冷、凝固の方法は上記の方法に限られるものではない。一般的に上記合成法では完全に非晶質化することが困難であり、結晶質相を多く含むことがある。

【0025】また、上記とは異なる複合粒子の製造方法の例を述べる。固相Aからなる粉末の表面に、固相Bの構成元素から固相Aの構成元素を除いた元素からなる層を付着させ、それを金属状態図におけるその粒子の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理して得る。この熱処理により固相A中の元素が付着した層に拡散して、前記層が固相Bの組成とするものである。上記付着の方法としてはメッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。メカニカルアロイング法においては熱処理をせずに複合粒子を得ることもできる。なお、付着の方法は上記の方法に限られるものではない。このような複合粒子を製造する過程においても結晶質相を取り除くことは困難である。

【0026】そこで、こうして得られた複合粒子をさらに非晶質化させるため、グラインディングあるいはミリングなどを繰り返し行うことにより、組織の微細化あるいはメカノケミカル効果による微小部分での不定比組成の合金相を等方的に配置することができる。なお、複合粒子を作製せず、所望の出発原料系の金属粉末を所定の組成で処理することによっても上記の非晶質化複合粒子を得る事が可能である。

【0027】本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また本発明の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【0028】本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン

ーベンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーアクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体である。

【0029】本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボンあるいはニッケルを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもでき、また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0030】本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。例えば、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_{1-y}Ni_yO_2$ 、 $Li_xCo_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$  (M=Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも一種)、(ここでx=0~1.2、y=0~0.9、z=2.0~2.3)があげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平

均粒径は、特に限定はされないが、1~30μmであることが好ましい。

【0031】本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1~50重量%が好ましく、特に1~30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2~15重量%が特に好ましい。

【0032】本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデンーベンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na<sup>+</sup>)イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0033】本発明に用いられる正極用集電体として

は、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質

体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 $\mu$ mのものが用いられる。  
【0034】電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0~30重量%が好ましい。

【0035】本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0036】本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ピニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピ

ロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0037】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に $\text{LiPF}_6$ を含ませることがより好ましい。

【0038】本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2~2mol/lが好ましい。特に、0.5~1.5mol/lとすることがより好ましい。

【0039】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_2\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{PO}_4$ 、 $-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0040】さらに、放電容量や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0041】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以

10

20

30

40

50



上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セバレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01～1μmであるものが望ましい。セバレータの厚みは、一般的には、10～300μmが用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30～80%であることが望ましい。

【0042】また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセバレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

【0043】電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0044】また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】（負極材料の製造方法）（表1）に本実施例で用いた負極材料（材料A～材料V）の固相Aと固相Bの成分（単体元素、金属間化合物、固溶体）、原材料混合比率、熔融温度、および固相線温度を示す。本実施

例で以下に具体的な製造方法を示す。

【0047】負極材料を構成する各元素の粉体またはブロックを、（表1）に示す混合比率で溶解槽に投入し、

（表1）に示す熔融温度で溶解し、その溶融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を（表1）に示す構成元素比率からなる固溶体または金属間化合物の固相線温度より10℃～50℃程度低い温度で、不活性雰囲気下で20時間熱処理を行った。この熱処理品を遊星ボールミル容器中に加えた後、

15 Gかかるように駆動モータの回転数を3700rpmに設定し、直径15mmのステンレスボールを用い、30分又は2時間メカニカルグライディングを実施した。その後篩で分級することにより45μm以下の粒子にした材料A1～材料V1（メカニカルグライディング30分）及び材料A2～材料V2（メカニカルグライディング2時間）を得た。これらの負極材料は電子顕微鏡観察結果から固相A粒子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆されていることが確認できた。また、メカニカルグライディング処理を行う前の材料はX線回折より、各ピークがシャープである結晶性の材料であることが確認できた。図1に材料Eのメカニカルグライディング処理を行った後のX線回折図を示す。図からわかるようにメカニカルグライディング処理を30分行うとピークがブロード化し始め結晶質状態が崩れる。しかし、この段階ではまだ結晶質の状態は保持されている。処理を2時間行くと各特性ピークは完全に崩壊し結晶の指数付けが不可能な状態すなわち非晶質状態に変化していることがわかる。他の材料A～材料Vについても同様の変化が確認できた。動径分布を調べても各元素が無秩序な周期性を持つ非晶質であるというよりは結晶子や結晶粒界が微細化・微結晶化されていることによる非晶質状態であることを確認した。これは、固相Aあるいは固相Bの少なくとも何れか一方が結晶微細化された非晶質相を形成していることを示すものである。

【0048】

【表1】



負極材料	固相A	固相B	熔融温度 /°C	固相線温度 /°C	原材料混合比率 ／原子%
材料A	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	770	204	Sn:Mg=50:50
材料B	Sn	FeSn <sub>2</sub>	1540	513	Sn:Fe=70:30
材料C	Sn	MoSn <sub>2</sub>	1200	800	Sn:Mo=70:30
材料D	Sn	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	1085	227	Sn:Cu=50:50
材料E	Sn	Ti <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	1670	231	Sn:Ti=50:50
材料F	Sn	Zn,Sn固溶体	420	199	Sn:Zn=90:10
材料G	Sn	Cd,Sn固溶体	232	133	Sn:Cd=95:5
材料H	Sn	In,Sn固溶体	235	224	Sn:In=98:2
材料I	Sn	Sn,Pb固溶体	232	183	Sn:Pb=80:20
材料J	Si	Mg <sub>2</sub> Si	1415	946	Si:Mg=70:30
材料K	Si	CoSi <sub>2</sub>	1495	1259	Si:Co=85:15
材料L	Si	NiSi <sub>2</sub>	1415	993	Si:Ni=69:31
材料M	Si	TiSi <sub>2</sub>	1670	1330	Si:Ti=87:13
材料N	Si	Si,Zn固溶体	1415	420	Si:Zn=50:50
材料O	Si	Si,Al固溶体	1415	577	Si:Al=40:60
材料P	Si	Si,Sn固溶体	1415	232	Si:Sn=50:50
材料Q	Zn	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	650	364	Zn:Mg=92.2:7.8
材料R	Zn	Cu,Zn固溶体	1085	425	Zn:Cu=97:3
材料S	Zn	VZn <sub>16</sub>	700	420	Zn:V=94:6
材料T	Zn	Zn,Cd固溶体	420	266	Zn:Cd=50:50
材料U	Zn	Zn,Al固溶体	661	381	Zn:Al=90:10
材料V	Zn	Zn,Ge固溶体	938	394	Zn:Ge=97:3

【0049】（円筒型電池の製造方法）図2に本実施例で用いた円筒型電池の縦断面図を示す。図2において1は耐有機電解液性のステンレス銅板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5及び負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0050】負極板6は、得られた上記負極材料75重量%に対し、導電剤である炭素粉末20重量%と結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0051】一方、正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、こ

れらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0052】また、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒、LiPF<sub>6</sub>を1.5モル/リットルの濃度になるように溶解したものを使用した。

【0053】正極板5と負極板6を、セパレータ7を介して渦巻状に巻回し、直径18mm、高さ65mmの電池ケースに収納した。そして、上記電解液を極板群4に注入した後、電池を密閉封口し、試験電池とした。

【0054】以上のようにして、（表2）に示す材料A1～V1及び材料A2～V2を負極に用いた電池A1～V1及びA2～V2を作製した。

【0055】これらの電池を0.6Aの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、2Aの定電流で2.0Vになるまで放電し、1サイクル目の不可逆容量（（1-放電容量/充電容量）×100%）を測定した。その結果を表2に示す。尚、試験は20℃の恒温槽の中で行った。

【0056】

\* \* 【表2】

電池	負極材料	固相A	固相B	メカニカル グライディング 30分 不可逆容量(%)	メカニカル グライディング 2時間 不可逆容量(%)	未処理 (%)
A1,A2	材料(A1,A2)	Sn	Mg <sub>2</sub> Sn	32	16	39
B1,B2	材料(B1,B2)	Sn	FeSn <sub>2</sub>	33	14	39
C1,C2	材料(C1,C2)	Sn	MoSn <sub>2</sub>	32	14	38
D1,D2	材料(D1,D2)	Sn	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	34	18	40
E1,E2	材料(E1,E2)	Sn	Ti <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	31	15	38
F1,F2	材料(F1,F2)	Sn	Zn,Sn固溶体	32	17	38
G1,G2	材料(G1,G2)	Sn	Cd,Sn固溶体	33	16	37
H1,H2	材料(H1,H2)	Sn	In,Sn固溶体	33	16	38
I1,I2	材料(I1,I2)	Sn	Sn,Pb固溶体	34	16	39
J1,J2	材料(J1,J2)	Si	Mg <sub>2</sub> Si	34	15	38
K1,K2	材料(K1,K2)	Si	CoSi <sub>2</sub>	34	16	37
L1,L2	材料(L1,L2)	Si	NiSi <sub>2</sub>	35	16	37
M1,M2	材料(M1,M2)	Si	TiSi <sub>2</sub>	35	17	38
N1,N2	材料(N1,N2)	Si	Si,Zn固溶体	34	15	37
O1,O2	材料(O1,O2)	Si	Si,Al固溶体	37	16	39
P1,P2	材料(P1,P2)	Si	Si,Sn固溶体	35	17	37
Q1,Q2	材料(Q1,Q2)	Zn	Mg <sub>3</sub> Zn <sub>11</sub>	38	16	38
R1,R2	材料(R1,R2)	Zn	Cu,Zn固溶体	38	17	38
S1,S2	材料(S1,S2)	Zn	VZn <sub>16</sub>	37	18	37
T1,T2	材料(T1,T2)	Zn	Zn,Cd固溶体	39	14	38
U1,U2	材料(U1,U2)	Zn	Zn,Al固溶体	36	16	37
V1,V2	材料(V1,V2)	Zn	Zn,Ge固溶体	37	17	39

【0057】(表2)からわかるようにグライディング処理を加えることで不可逆容量は減少する傾向を示した。処理時間を0.5時間から2時間に延長することで図1に示したX線回折図で認知される非晶質化現象を反映するように活物質粒子が一部もしくは大部分が結晶質から非晶質組織もしくは微結晶化組織へ変化することで特性改善が図られたと考えられる。

【0058】表には示さなかったが放電容量は上記A2～V2の電池のいずれも黒鉛など炭素負極系を用いた時よりも30%以上の高容量を示し、かつ100サイクル経過時の容量は、黒鉛など炭素系負極で構成した時の容量劣化とほぼ同様の減少率を示した。

【0059】なお本実施例で用いた負極材料を構成する元素は、固相AがSnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてFe、Ti、CuおよびMo、12族元素としてZnおよびCd、13族元素としてIn、14族元素としてPbを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相AがSiの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCo、TiおよびNi、12族元素としてZn、13族元素としてAl、14族元素としてSnを用いたが、これら以外の各

族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相AがZnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCuおよびV、12族元素としてCd、13族元素としてAl、14族元素としてGeを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

【0060】また負極材料構成元素の混合比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相(固相A)が主にSn、Si、Znを主体とした相で、もう一つ別の相(固相B)がその周りを一部または全部を被覆し、かつ両相の少なくともいずれか一方が非晶質状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相Aは、Sn、Si、Znのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。相Bは表1に示した固溶体、金属間化合物のみからなるだけではなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

【0061】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高容量で、かつサイクル特性を維持しながら、より不可逆容量の小さい非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極材料である $\text{Sn-Ti}_3\text{Sn}_2$ のX線回折図

【図2】本実施例における円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

1 電池ケース

\*2 封口板

3 絶縁バッキング

4 極板群

5 正極板

5a 正極リード

6 負極板

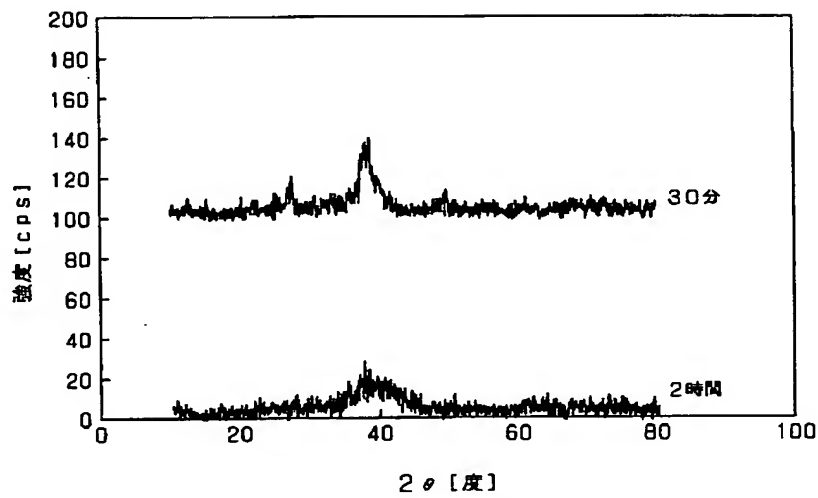
6a 負極リード

7 セパレータ

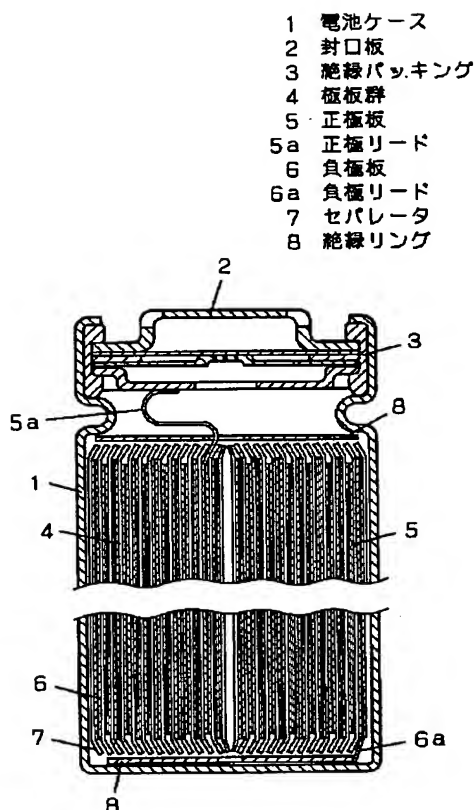
8 絶縁リング

\*10

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 俊忠  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72)発明者 岡村 一広  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内

(72)発明者 島村 治成  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL11  
 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02  
 BJ14 DJ12 DJ18 HJ02  
 5H050 AA07 AA08 CA08 CB01 CB13  
 EA24 FA12 FA17 FA18 FA20  
 HA02